ROYAUME DU MAROC
المملكة المغربية

Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique
et de la Formation des Cadres



Présidence du concours National commun
Ecole Nationale Supérieure de l'Informatique et d'Analyse des Systèmes



CONCOURS NATIONAL COMMUN
d'admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs
et Établissements Assimilés

Session 2012

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

Durée 3 heures

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est autorisé

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'épreuve se compose de deux problèmes indépendants.

Problème I – Le cobalt

Données :

- Masse molaire atomique du cobalt : M(Co) = 58.9 $g.mol^{-1}$
- **Potentiels standards à 25°C :**

Couple	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$
Potentiel standard	E_1° = 0,00 V	E_2°=1,23 V	E_3°= 0,45 V

- **Grandeurs thermodynamiques à 25 °C :**

Composé	$O_{2(g)}$	$CoO_{(s)}$	$Co_3O_4(s)$
$\Delta_fH°(kJ.mol^{-1})$	0	-238	-891
$S°(J.K^{-1}.mol^{-1})$	205	53	103

- **Constantes d'équilibres à 25 °C :**
  - Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0.10^{-14}$
  - Constante de dissociation du complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: $K_d = 10^{34}$
  - Constante de dissociation du complexe $[Co(NH_3)_6]^{2+}$: $K'_d = 10^5$
- On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard : $a_i = []_i/C°$ avec C° = 1 $mol.L^{-1}$.
- Les gaz sont considérés comme un gaz parfait.
- Les solides sont considérés non miscibles.
- Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06V$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}
- Pression de référence : P° = 1,0 bar
- R = 8,314 (SI)

Le cobalt naturel, métal isolé dès 1735 par le chimiste Georg Brandt, renferme le seul isotope non radioactif ^{59}Co. Il est présent dans la nature où il représente environ 0,002 % de la croûte terrestre. Il est souvent associé au nickel, à l'argent, au plomb et au cuivre. Le cobalt est utilisé en métallurgie pour la fabrication de certains aciers spéciaux. Il est également employé dans la fabrication d'aimants permanents, de métaux réfractaires, de pigments pour le verre et les céramiques, de siccatifs et de pigments dans l'industrie des peintures et des vernis, de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux...

Ce problème propose une étude de quelques propriétés chimiques du cobalt et de ses composés. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

1. L'élément cobalt et ses ions

1.1. Structure électronique

Le cobalt (Co) fait partie du bloc d de la classification périodique des éléments.

1.1.1. Combien le bloc d comporte-t-il de colonnes ? Justifier ce nombre de colonnes en introduisant les nombres quantiques appropriés.

1.1.2. Le cobalt appartient à la quatrième période et à la neuvième colonne de la classification. Déterminer, en le justifiant, la configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental ainsi que son numéro atomique.

1.1.3. Quels sont les électrons de valence du cobalt ?

1.1.4. Combien l'atome de cobalt possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier.

1.1.5. Les ions les plus courants du cobalt sont : Co^{2+} et Co^{3+}. Donner leurs configurations électroniques correspondantes.

1.2. Structure cristalline du cobalt métal

Le cobalt cristallise à température ordinaire dans le système hexagonal compact. Les paramètres de la maille sont $a = 2{,}52.10^{-10}$ m et $c = 4{,}12.10^{-10}$ m.

1.2.1. Rappeler la définition d'une maille hexagonale et dessiner la maille élémentaire du cobalt.

1.2.2. On suppose que, pour décrire la structure du cobalt, l'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères tangentes est correcte. Déterminer le rapport c/a idéal d'un empilement hexagonal. Comparer à la valeur obtenue pour la variété hexagonale compacte du cobalt. Déterminer alors le rayon r_{Co} métallique du cobalt.

1.2.3. Déterminer le nombre d'atomes par maille, ainsi que la coordinence de chaque atome.

1.2.4. Calculer la masse volumique du cobalt.

2. Propriétés chimiques du cobalt

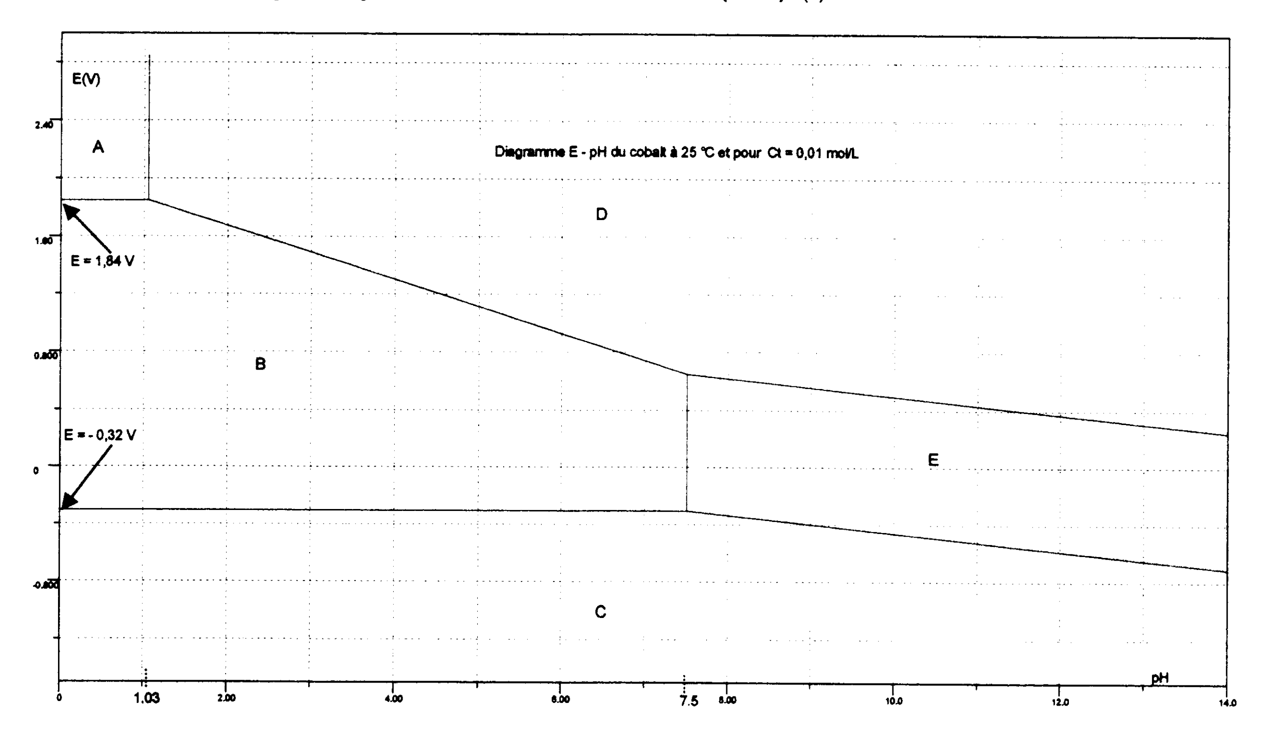
2.1. Etude du diagramme potentiel – pH simplifié du cobalt

Le document de la figure ci-dessous représente le diagramme potentiel – pH simplifié de l'élément cobalt à 25°C. Il est établi avec les conventions suivantes :

- la concentration totale en élément cobalt à l'état dissout est $C_t = 0{,}01$ mol.L^{-1} ;

- la frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en élément cobalt dans chacune de ces deux espèces ;
- la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute est telle que la concentration de l'espèce dissoute est égale à C_t.

Pour ce diagramme, on se limite aux espèces suivantes : le cobalt solide $Co_{(s)}$; l'ion cobalt Co^{2+}, l'ion cobalt Co^{3+}, l'hydroxyde de cobalt solide $Co(OH)_{2(s)}$ et l'hydroxyde de cobalt solide $Co(OH)_{3(s)}$.



2.1.1. En justifiant le raisonnement tenu, attribuer aux diverses espèces de l'élément cobalt les différents domaines repérés de A à E et délimités par les droites tracées. Préciser s'il s'agit de domaines d'existence ou de domaines de prédominance. Déterminer le degré d'oxydation du cobalt dans les différentes espèces proposées. Indiquer les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du cobalt.

2.1.2. Ecrire la formule de Nernst pour les couples Co^{3+}/Co^{2+} et $Co^{2+}/Co_{(s)}$ et déterminer l'équation de la frontière entre les deux constituants de chaque couple. Déduire, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E_4° et E_5° respectifs de ces deux couples.

2.1.3. Calculer les produits de solubilité K_{s1} et K_{s2} respectivement de $Co(OH)_{3(s)}$ et $Co(OH)_{2(s)}$.

Afin de connaître la stabilité de l'élément cobalt en milieu aqueux, on superpose le diagramme potentiel – pH de l'eau à celui du cobalt.

2.1.4. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples de l'eau ainsi que les formules de Nernst associées. Exprimer les deux équations de frontière relatives à ces couples. la pression partielle des espèces gazeuses à la frontière est prise égale à 1,0 bar.

2.1.5. Reproduire l'allure du diagramme potentiel – pH du cobalt et y faire figurer les domaines de stabilité des espèces correspondantes aux couples de l'eau.

2.1.6. Discuter, du point de vue thermodynamique, le comportement du cobalt vis-à-vis de l'eau en milieu acide sous air ou à l'abri de l'air. Ecrire les réactions chimiques mises en jeu.

2.1.7. Les ions Co^{2+} sont-ils stables dans l'eau ? Justifier votre réponse.

2.1.8. Les ions Co^{3+} sont-ils stables dans l'eau ? S'il ne le sont pas, donner l'équation de la réaction qui peut se produire et calculer sa constante d'équilibre. Peut-on néanmoins obtenir un composé du cobalt dans cet état d'oxydation au contact d'une solution aqueuse ? Préciser lequel.

2.1.9. Les ions du cobalt forment avec l'ammoniac en solution aqueuse deux complexes hexacoordinés stables $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ et $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Calculer le potentiel standard E_6° du couple $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$ et conclure sur la stabilité du degré III du cobalt en milieu ammoniacal, c'est-à-dire en présence d'un excès d'ammoniac.

2.2. Cinétique de réduction des ions Co^{3+}

La réaction de réduction des ions Co^{3+} par les ions Fe^{2+} obéit à une cinétique d'ordre un par rapport à chacun des deux produits réagissant. Son équation-bilan est :

$$Co^{3+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Fe^{3+}$$

A 25 °C, on mélange des volumes égaux de solution de cobalt III et de fer II de concentrations initiales : $[Co^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1,00.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

On note k la constante de vitesse de cette réaction.

2.2.1. Donner la loi de vitesse de la réaction. Quelle est l'unité de k ?

2.2.2. Déterminer la concentration initiale c_0 en ions Co^{3+} et Fe^{2+} dans le mélange réactionnel.

2.2.3. Etablir la loi de variation de la concentration des ions Co^{3+} en fonction du temps.

2.2.4. Proposer un protocole expérimental pour suivre la cinétique de cette réaction.

2.2.5. Proposer un protocole expérimental pour déterminer les ordres partiels par rapport aux deux produits réagissant.

2.2.6. La constante de vitesse de cette réaction est k = 80 (S.I.). Pour des concentrations initiales des deux réactifs C_i = $5,00.10^{-4}$ mol.L^{-1}, déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Quel serait le temps de demi-réaction si les concentrations initiales étaient : $C'_i = 1,00.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

En réalisant la réaction ci-dessus à différents pH, on s'aperçoit que la constante de vitesse k dépend de l'acidité du milieu selon la loi $k = \alpha+\beta/h$ où h est la concentration en ion H_3O^+. α et β sont deux constantes qui valent respectivement α = 17 (S.I.) et β = 48 (S.I.).

placer pour réaliser cette réduction. Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante et calculer son enthalpie libre $\Delta_rG°_4(T)$ sachant que :

$$3/2\ Co_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 1/2\ Co_3O_{4(s)},\ \Delta_rG°_2(T) = -455 + 0{,}193T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)};$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)},\ \Delta_rG°_3(T) = -393 - 0{,}003T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

Problème II – CHIMIE ORGANIQUE

Les polymères

1. Donner la définition d'un polymère et celle du degré de polymérisation.

2. Le PVC est un polymère obtenu par polyaddition à partir d'un monomère M. Sa masse molaire est M_P = 87500 g/mol. Son degré moyen de polymérisaion est n = 1400. Calculer la masse molaire M_m du monomère M en admettant qu'elle est égale à celle du motif du monomère.

3. Le monomère M contient (en masse) 56,8 % de chlore ; 38,4 % de carbone et le reste de l'hydrogène. On donne : C : 12 ; Cl : 35,5 ; H : 1 en g/mol.

3.1. Calculer les masses de chlore, de carbone et d'hydrogène dans une mole de monomère.

3.2. Donner la formule brute, la formule semi-développée et le nom du monomère M. Donner la structure de Lewis correspondante.

3.3. Ce monomère peut être synthétisé industriellement par deux transformations chimiques successives :

- réaction (1) éthylène + dichlore ⟶ A
- réaction (2) A ⟶ M + chlorure d'hydrogène

3.3.1. Ecrire les équations correspondantes aux deux transformations chimiques (1) et (2) en utilisant les formules semi-développées. Nommer le composé A en nomenclature officielle.

3.3.2. Donner le mécanisme réactionnel de la réaction (1). Qualifier les deux réactions (1) et (2), en choisissant parmi les termes suivants, caractérisant des réactions rencontrées en chimie organique : destruction ; substitution ; addition ; élimination.

4. La fabrication industrielle du PVC s'effectue suivant un mécanisme radicalaire par un procédé en suspension.

4.1. Décrire le procédé de polymérisation en suspension.

4.2. Citer deux autres procédés de polymérisation.

4.3. Donner la raison pour laquelle la fabrication du PVC par polyaddition est possible à partir du monomère M.

4.4. Ecrire l'équation bilan de la réaction de polymérisation du monomère M. Citer des applications industrielles de ce polymère.

4.5. Traduire la régiosélectivité de la polymérisation radicalaire du monomère M en considérant que l'initiation se fait par un peroxyde R'OOR'.